This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PCT

世界知的所有権機関 国際事務局 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 C07C 37/20, 39/16, B01J 31/08

(11) 国際公開番号 A1 WO00/23408

(43) 国際公開日

2000年4月27日(27.04.00)

(21) 国際出願番号

PCT/JP99/05280

JР

(81) 指定国

BR, CN, DE, ID, IN, KR, SG, US

(22) 国際出願日

1999年9月28日(28.09.99)

添付公開書類

国際調査報告書

請求の範囲の補正の期限前の公開;補正冉受領の際には再公 開される。

(30) 優先権データ

特願平10/300866

1998年10月22日(22.10.98)

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)

出光石油化学株式会社

(IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP]

〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

岩原昌宏(IWAHARA, Masahiro)[JP/JP]

〒745-8691 山口県徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi, (JP)

(74) 代理人

弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4

出光興産株式会社内 Chiba, (JP)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BISPHENOL A

(54)発明の名称 ビスフェノールAの製造法

(57) Abstract

A process for producing bisphenol A whose hue is stable at high temperatures and does not change. The process comprises using an acidic ion-exchange resin as a catalyst and an alkyl mercaptan as a promoter to react phenol with acetone under the conditions of a reaction temperature of 60 to 100 °C, a phenol/acetone ratio (by mole) of 6 to 13, and an acetone/mercaptan ratio (by mole) of 13 to 25 to yield bisphenol A, removing the unreacted acetone, the by-product water, and the alkyl mercaptan promoter by distillation, further removing the excess phenol by distillation, and determining the concentration of organosulfur compounds in the resultant crystals to keep the concentration thereof at 200 wt.ppm or lower.

色相が高温において安定で着色しないビスフェノールAの 製造法を提供する。

酸型イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、フェノールとアセトンを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、反応温度60~100℃、フェノール/アセトン(モル比)6~13、アセトン/メルカプタン(モル比)13~25の条件で反応させ、未反応アセトン、副生水及び助触媒のアルキルメルカプタンを蒸留除去し、さらに過剰のフェノールを蒸留除去した晶析原料中の有機硫黄化合物濃度を測定し、該濃度を200重量ppm以下に保持するビスフェノールAの製造法である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

		· ·
I N N イイスンド I N N T イタンド I N T イタ本 I P P ケール K G トーデスタン	MX マノウコ NE ニジェール NL オランダ NO ノールウェー NO ニュー・ジー Pl ボー・ジー	RSSSSSSSSTTTTTTTTUUUVYZZZ
JE ロウェア KE ウニア KG キルギスタン KP 北朝鮮 ·KR 韓国	NZ ニュー・ジーランド	
	EEFFFGGGGGGGGGHHILLLIJKKKESIRABDEHMNWRRUDELNSTPEGPエスフフガ英ググガガギギギクハイアイイアイ自ケやボスペイフ・サケイとアンアンガンニュンシスン・ナジナビアアシアガドルライスフィクリーア・・・チリネラエ ア ア ビ アーシンル ン タア ン ダア ア ビ アーシンル シ タア ン ダア ア デ	EES エス・イントナート

明 細 書

ビスフェノールAの製造法

技術分野

本発明は、色相が安定なビスフェノールAの製造方法に関する。

背景技術

ビスフェノールA 〔2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン〕は、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。特に、ポリカーボネート樹脂の原料として用いる場合、色相が高温において安定で着色しないことが要求されている。

ビスフェノールAは、酸性触媒及び、場合により用いられる アルキルメルカプタンなどの硫黄化合物助触媒の存在下、過 剰のフェノールとアセトンとを縮合させることにより製造さ れることは知られている。この方法において、従来よりビス フェノールAの色相改善を目的にいろいろな試みがなされて いる。

例えば、特公昭40-19333号公報には、シュウ酸やクエン酸をフェノール/水/ビスフェノールA混合物中に加えた後、蒸留処理することにより、色相の改善されたビスフェノールAを得る方法が開示されている。また、特公昭47-

43937号には、チオグリコール酸、グリコール酸又はポリリン酸を添加する方法、特開平2-231444号公報には、乳酸、リンゴ酸又はグリセリン酸を添加する方法が開示されている。さらに、特公平7-78030号公報には、脂肪族カルボン酸を添加し、フェノールアダクトよりフェノールを減圧下で蒸発除去する方法が記載されている。しかし、以上の方法はいずれも第3物質の添加が必要でプロセスとして煩雑となり、またビスフェノールAの色相改善の効果は未だ不十分であった。

本発明は、上記観点からなされたもので、色相が高温において安定で着色しないビスフェノールAの製造法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者は鋭意研究の結果、触媒として酸型イオン交換樹脂を、助触媒としてアルキルメルカプタンを使用して、フェノールとアセトンを反応させた場合、反応混合物の濃縮液からビスフェノールAとフェノールとの付加物を結晶として回収する際の晶析原料中の有機硫黄化合物濃度が、ビスフェノールAの高温における色相に影響を及ぼすことを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、酸型イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、フェノールとアセトンを 反応させてビスフェノールAを製造する方法において、反応 温度 6 0 ~ 1 0 0 ℃、フェノール/アセトン(モル比) 6 ~ 1 3、アセトン/アルキルメルカプタン(モル比) 1 3 ~ 2 5 の条件で反応させ、未反応アセトン、副生水及び助触媒のアルキルメルカプタンを蒸留除去し、さらに過剰のフェノールを蒸留除去して得た晶析原料中の有機硫黄化合物濃度を200重量ppm以下に保持することを特徴するビスフェノールAの製造法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明においてビスフェノールAは、触媒として酸型イオン交換樹脂を、助触媒としてアルキルメルカプタンを使用し、 過剰のフェノールとアセトンを反応させることにより合成される。

酸型イオン交換樹脂としては、例えば、スルホン酸型陽イオン交換樹脂が好適に用いられる。具体的には、スルホン化スチレン・ジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドースルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドースルホン酸樹脂などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

助触媒として用いるアルキルメルカプタンとしては、炭素数1~10のアルキル基を有するメルカプタンが好適である。 具体的には、例えば、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、オクチルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタンなどを挙げることができる。これらの中で、エチルメルカプタンが特に好ましい。なお、これらのアルキルメルカプタンは単独で用いてもよく、二種以上を 組み合わせて用いてもよい。

この反応における反応方法は、特に限定されないが、固定床連続反応や回分式反応が好ましく、特に固定床連続反応が好ましい。固定床連続反応を実施する場合には、液時空間速度(LHSV)は、通常 $0.2 \sim 3.0 \, \text{Hr}^{-1}$ 、好ましくは $0.5 \sim 6 \, \text{Hr}^{-1}$ の範囲で選ばれる。LHSVが $0.2 \, \text{Hr}^{-1}$ 以下ではビスフェノールAの生産性が低下する場合があり、 $3.0 \, \text{Hr}^{-1}$ 以上では反応性が低下する場合がある。

反応温度は60~100℃にする必要がある。60℃未満であるとフェノール相が固化することがあり、また、100℃を超えると酸型イオン交換樹脂の劣化が大きくなり好ましくない。好ましくは65~95℃の範囲である。

フェノール/アセトン(モル比)は6~13にする必要がある。6未満であると、後述する晶析原料中の有機硫黄化合物 濃度が200重量ppmを超え、また、13を超えると反応速度が遅くなったり、フェノールの回収量が多くなり好ましくない。好ましくは8~12の範囲である。

アセトン/アルキルメルカプタン(モル比) 1 3~2 5 の条件で反応させる必要がある。 1 3 未満であると、後述する晶析原料中の有機硫黄化合物濃度が 2 0 0 重量 p p m を超え、また、 2 5 を超えると反応速度が遅くなったり、反応選択性が低くなり好ましくない。好ましくは 1 7~ 2 2 の範囲である。

反応混合物には、ビスフェノールAの他に、未反応フェノール,未反応アセトン,触媒,副生水,アルキルメルカプタン,及びアルキルメルカプタン以外の有機硫黄化合物,着色物質

等の副生物が含まれている。このため、本発明の目的に合致 するビスフェノールAを製造するには後処理が必要になる。

次に、前記の反応混合物は、回分式反応を用いた場合、触媒はろ過等により分離除去される。残りの液状成分は減圧蒸留により、未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタン等が除去される。蒸留塔を使用する場合、塔頂より未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタン等が除去され、塔底よりビスフェノールA及びフェノール等を含む液状混合物が得られる。

固定床連続反応でフェノールとアセトンを反応させた場合、 脱触媒の必要はない。反応器から排出された液状成分につい ては上記と同様の処理がなされる。

減圧蒸留は、圧力50~600Torr、温度70~180℃ の範囲で実施することができる。この条件下、蒸留塔を用い て未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタンを除去 する場合、未反応フェノールが共沸し、その一部は塔頂より 系外へ除かれる。

上記の方法により、反応混合物から未反応アセトン、副生 水及び助触媒のアルキルメルカプタンが蒸留除去される。

反応混合物から上記の物質を除いた液に対しては、更にフェ ノールが減圧蒸留により留去され、ビスフェノールAは濃縮 される。この濃縮残液が次工程の晶析原料となる。

濃縮条件については特に制限はないが、通常温度 $100 \sim 1$ 70 %、圧力 $40 \sim 500 \%$ 100 % に かんいと 高真空が必要となり、 170 % より高いと 次の晶析工程で余分な除熱が必要となる。また、濃縮残液の

ビスフェノールAの濃度は20~50重量%、好ましくは20~40重量%の範囲である。この濃度が20重量%未満であるとビスフェノールAの回収率が低く、50重量%を超えると晶析後のスラリーの移送が困難となる。

本発明においては、この濃縮残液の有機硫黄化合物濃度を測定する。該濃度は200重量ppm以下にする必要がある。 200重量ppmを超えると、得られるビスフェノールAの 色相が悪化する。有機硫黄化合物濃度は、ガスクロマトグラ フィーや全硫黄分析計など公知の機器、方法を用いて測定す ることができる。

該有機硫黄化合物としては、例えば、主として、ジアルキルジスルフィド、チオアセタール、アセトン二量化物のメルカプタン付加物、フェノールとアセトンとメルカプタンとの反応物等のメルカプタン由来の副生物を挙げることができる。

この有機硫黄化合物濃度を200重量ppm以下にすることにより、色相が高温において安定で着色しないビスフェノールAを得ることができる。すなわち、この有機硫黄化合物濃度を指標にすることにより、製品のビスフェノールAのオフスペックを判定でき、触媒の交換時期を判定できる。好ましい有機硫黄濃度の指標は50重量ppm以下である。

本発明は、前記第3物質を用いることなしに、有機硫黄化合物濃度を200重量ppm以下にしたビスフェノールAの製造法に関するものである。

前記濃縮残液は、40~70℃まで冷却する。すると、ビスフェノールAとフェノールとの付加物(以下、フェノールアダクトと略称する)が晶析し、スラリー状になる。冷却は、

例えば、外部熱交換器や晶析機に加えられる水の蒸発による 除熱によって行うことができる。

次に、スラリー状の濃縮残液は、濾過、遠心分離等によりフェノールアダクト結晶と反応副生物を含む晶析母液に分離される。この晶析母液は、直接又は一部反応器ヘリサイクルしたり、一部又は全部をアルカリ分解しフェノールとイソプロペニルフェノールとして回収することができる。また、一部又は全部を異性化して晶析原料にリサイクルすることもできる(特開平6-321834号公報参照)。

上記で得られたビスフェノールAとフェノールとのアダクトの結晶は100~160℃で加熱すると、液状混合物になる。この液状混合物から、減圧蒸留によってフェノールを除去し、ビスフェノールAを溶融状態で回収することができる。減圧蒸留の条件は、通常、圧力10~100Torr,温度150~190℃の範囲である。更に、スチームストリッピングにより残存するフェノールを除去することもできる。

溶融状態のビスフェノールAは、スプレードライヤー等の造粒装置により液滴にされ、冷却固化されて製品となる。液滴は、噴霧、散布等により作られ、窒素や空気等によって冷却固化される。

実施例

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例になんら制限されるものではない。

〔実施例 1.〕

内径20mm、高さ1,500mmの充填層式の反応器にス

ルホン酸型イオン交換樹脂(三菱化学(株)製、ダイヤイオ ン - 1 0 4 H)を充填した。反応温度 8 0 ℃に保ち、反応器入 口より、フェノール、アセトン及びエチルメルカプタンを、 フェノール/アセトン (モル比) = 10、アセトン/エチル・ メルカプタン(モル比)=20、LHSV=1H r^{-1} の条件 で流通させ、反応を行った。アセトン転化率75%に落ち着 いたところで、反応液を採取した。反応液は圧力500To rr,温度172℃にて未反応アセトンや一部の過剰フェノー ルを留去した。更に、圧力118Torr, 温度134℃にて 過剰フェノールを留去し、ビスフェノールA濃度を40重量% に濃縮した。この濃縮液(晶析原料)中には、有機硫黄化合 物が 2 0 重量 p p m 含まれていた。この濃縮液を 4 3 ℃に冷却 してフェノールアダクトを晶析させ、次いで固液分離した。 フェノールアダクト結晶は、圧力30Torr,温度170℃ に て フ ェ ノ ー ル を 除 去 し ビ ス フ ェ ノ ー ル A を 得 た 。 晶 析 母 液 は、その 9 0 % をスルホン酸型イオン交換樹脂(三菱化学(株) 製、ダイヤイオン-SK104H)触媒により、反応温度8 0℃にて異性化反応を行った後、晶析原料としてリサイクルし た。残りの10%は、フェノールを回収して排出した。晶析 母 液 の 9 0 % を 上 記 方 法 で 処 理 し て リ サ イ ク ル し た 場 合 に お いても、有機硫黄化合物が200重量ppmを超えることは なかった。

得られたビスフェノールAの色相評価は、空気雰囲気下で 2 2 0 ℃, 3 0 分間加熱し、目視により A P H A 標準液を用い て行った。その結果 1 0 A P H A で良好であった。

[実施例2]

実施例1において、アセトン/エチルメルカプタン(モル比)=17に変更したこと以外は同様にビスフェノールAを製造した。晶析原料中の有機硫黄化合物濃度は25重量ppmで、生成したビスフェノールAの色相は10APHAで良好であった。

[実施例3]

実施例1において、反応温度85℃、アセトン/エチルメルカプタン(モル比)=22に変更したこと以外は同様にビスフェノールAを製造した。晶析原料中の有機硫黄化合物濃度は18重量ppmで、生成したビスフェノールAの色相は10APHAで良好であった。

[実施例4]

実施例1において、反応温度70°C、フェノール/アセトン(モル比)=9、アセトン/エチルメルカプタン(モル比)=18に変更したこと以外は同様にビスフェノールAを製造した。晶析原料中の有機硫黄化合物濃度は38重量ppmで、生成したビスフェノールAの色相は10APHAで良好であった。

〔比較例1〕

実施例1において、反応温度85℃、フェノール/アセトン (モル比) = 6、アセトン/エチルメルカプタン(モル比) = 10に変更したこと以外は同様にビスフェノールAを製造 した。晶析原料中の有機硫黄化合物濃度は247重量ppm で、生成したビスフェノールAの色相は30APHAであり、 良好な色相が得られなかった。

[比較例2]

WO 00/23408 PCT/JP99/05280

実施例1において、反応温度95℃、フェノール/アセトン (モル比) = 5、アセトン/エチルメルカプタン(モル比) = 8に変更したこと以外は同様にビスフェノールAを製造した。晶析原料中の有機硫黄化合物濃度は386重量ppmで、 生成したビスフェノールAの色相は35APHAであり、良 好な色相が得られなかった。

〔比較例3〕

実施例1において、反応温度90℃、フェノール/アセトン (モル比) = 4、アセトン/エチルメルカプタン(モル比) = 7に変更したこと以外は同様にビスフェノールAを製造した。晶析原料中の有機硫黄化合物濃度は523重量ppmで、 生成したビスフェノールAの色相は45APHAであり、良 好な色相が得られなかった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、晶析原料中の有機硫黄化合物濃度を200 重量ppm以下にすることができる。したがって、色相が高温において安定で着色しないビスフェノールAを製造することができる。

また、背景技術で説明した第3物質の添加が不要なため、簡易な製造プロセスが採用できる。

更に、晶析原料中の有機硫黄化合物濃度を指標にすることにより、製品のビスフェノールAのオフスペックを判定でき、触媒の交換時期を判定できる。したがって、色相が高温において安定で着色しないビスフェノールAを安定的に製造することができる。

請求の範囲

- 1. 酸型イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、フェノールとアセトンを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、反応温度60~100℃、フェノール/アセトン(モル比)6~13、アセトン/アルキルメルカプタン(モル比)13~25の条件で反応させ、未反応アセトン、副生水及び助触媒のアルキルメルカプタンを蒸留除去し、さらに過剰のフェノールを蒸留除去した晶析原料中の有機硫黄化合物濃度を200重量ppm以下に保持することを特徴するビスフェノールAの製造法。
- 2. 酸型イオン交換樹脂が、スルホン酸型陽イオン交換樹脂である請求の範囲第1項記載のビスフェノールAの製造法。
- 3. アルキルメルカプタンが、エチルメルカプタンである請求の範囲第1項又は第2項に記載のビスフェノールAの製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05280

	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER t.Cl ⁷ C07C37/20, C07C39/16, B01	J31/08			
According	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
	DS SEARCHED	<u> </u>			
	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C07C37/20, C07C39/16, B01J31/08				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)					
C. DOC	UMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category'	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	EP, 630878, A1 (IDEMITSU PETRO 28 December, 1994 (28,12.94) & JP, 6-321834, A	CHEMICAL CO. LTD.),	1~3		
A	EP, 616993, A1 (GENERAL ELECTR 28 September, 1994 (28.09.94) & JP, 7-2716, A & US, 5315	1-3			
A	<pre>JP, 8-325185, A (Chiyoda Corporation), 10 December, 1996 (10.12.96) (Family: none)</pre>		1~3		
A	JP, 10-212258, A (Chiyoda Corporation), 11 August, 1998 (11.08.98) (Family: none)		1~3		
	ner documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
"A" docu consi "E" earlie date "L" docu cited speci "O" docu mean docu than Date of the	date "L" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		the application but cited to cerlying the invention cannot be red to involve an inventive claimed invention cannot be red to involve an inventive claimed invention cannot be to when the document is documents, such skilled in the art family		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Authorized office		Authorized officer			
Facsimile No.		Telephone No.			

国際出願番号 PCT/JP99/05280

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類 (IPC))				
,	Int. Cl. ' C07C37/20, C07C39/16, B01J31/0	08		
D 脚本之	 行った分野			
	Toに分野 最小限資料(国際特許分類(IPC))			
			•	
	Int. Cl. 7 C07C37/20, C07C39/16, B01J31/0			
最小限資料以外	外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
	•			
国際調査で使用	用した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)		
	CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)			
C. 関連する	5と認められる文献			
引用文献の	3 C #B # 94 V Q X HX	,	関連する	
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	さは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号	
Α	EP,630878,A1(IDEMITSU PETROCHEMIC 28.12月.1994(28.12.94) &JP,6-3218	AL CO. LTD.) 134, A	1~3	
A	EP, 616993, A1 (GENERAL ELECTRIC COM 28.9月.1994(28.09.94) & JP, 7-2716,	PANY) A &US, 5315042, A	1~3	
Α	 JP, 8-325185, A (千代田化工建設株式 10. 12月. 1996(10. 12. 96) (ファミリー	(会社) -たし)	1~3	
Α	JP, 10-212258, A (千代田化工建設株式	大会社)	1~3	
	11.8月.1998 (11.08.98) (ファミリー	(L)		
□ C欄の続き	□ C欄の続きにも文献が列挙されている。 □ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献の	ウカテゴリー	の日の後に公表された文献		
- : : : : :	車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す			
もの 「Eι国際出願	頂日前の出願または特許であるが、国際出願日	て出願と矛盾するものではなく、 論の理解のために引用するもの	発明の原理又は理	
以後にク	以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明			
	E張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	の新規性又は進歩性がないと考え		
	(は他の特別な理由を確立するために引用する 里由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、 上の文献との、当業者にとって		
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの				
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献				
国際調査を完了した日 08.02.00 国際調査報告の発送日 22.02.00			00	
	国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) つ、4 H 9 0 4 9			
日本国特許庁 (ISA/JP) 本堂 裕司 (*´印,)				
郵便番号100-8915				
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		電話番号 03-3581-1101	内線 3443	